

明 細 書

ポリアセタール樹脂組成物及びその成形品

技術分野

- [0001] 本発明は、ホルムアルデヒド放出量が著しく低減された成形品を提供しえるポリアセタール樹脂組成物に関する。更に、幅広い成形方法や成形条件(温度など)で成形することができ、かつ耐熱エージング性に優れるポリアセタール樹脂組成物に関する。

背景技術

- [0002] ポリアセタール樹脂は、機械的強度、耐薬品性及び摺動性のバランスに優れ、且つその加工性が容易であることから、電気機器やその機構部品、自動車部品及びその他の機構部品など、広範囲に亘って用いられている。
- [0003] 最近、ポリアセタール樹脂には小型化・薄肉化・精密化などの要求が高まってきており、従来よりも熱履歴のかかる成形方法及び条件設定が増えている。例えば、ピンゲート金型による成形、ハイサイクル成形あるいは高粘度ポリアセタール樹脂を用いた小型・薄肉・精密部品の成形方法等が挙げられる。これらの成形方法においては、剪断速度が上昇したり、可塑化時間を短縮するためにスクリー回転数や成形温度を上げたりすることにより、通常の成形方法よりも高い熱履歴を受ける。その他に、一般的な成形方法であっても、成形不良、例えばフローマーク、ウェルドライン、ジェットイング等が発生した時は樹脂温度を上げる事で対応することが多く、これも熱履歴がかかる要因となる。また金型にホットランナーを使用する場合には、樹脂の部分的な滞留が発生することによって樹脂温度が上がり、樹脂の分解が起きる可能性もある。
- [0004] ポリアセタール樹脂は、成形機内で樹脂温度が上昇すると、熱分解、自己酸化分解、酸・アルカリによる分解、残存活性触媒による主鎖分解等による影響を受けやすくなり、分解により発生するホルムアルデヒドの量が多くなる問題がある。従来提案されているポリアセタール樹脂では、上記したようなより高い熱履歴がかかる成形方法には適用しきれていなかった。

[0005] また、特に自動車の内装部品の分野においては、ホルムアルデヒドを含む揮発性有機化合物(VOC)の放出量を低減させる要求が高まってきている。上記したようにポリアセタール樹脂は、主鎖の分解によりホルムアルデヒドが発生する性質を有しており、これまで上記の要求を満足させることができなかった。

[0006] ポリアセタール樹脂成形品からのホルムアルデヒド放出量を低減させる手段として様々な方法がこれまでに提案されている。例えば、ポリアミド及びヒドラジン誘導体の添加(特許文献1)、ヒドラジド化合物の添加(特許文献2)、メラミン及びメラミン誘導体及びジカルボン酸ヒドラジドから選ばれた窒素化合物の添加(特許文献3)、ベンゾグアナミンの添加(特許文献4)、ペレット表面に多価アルコール化合物の脂肪酸部分エステルを付着させる方法(特許文献5)、モノN-置換尿素の添加(特許文献6)、酸解離指数が3.6以上のカルボキシル基含有化合物の添加(特許文献7)、フェノール類と塩基性窒素含有化合物とアルデヒド類との縮合物の添加(特許文献8)、ヒダントイン又はイミダゾールの添加(特許文献9)、塩基解離指数が2〜8の低分子量アミノ化合物の添加(特許文献10)、およびトリアジン環を有するスピロ化合物の添加(特許文献11)などが提案されている。

[0007] 特許文献1:特開昭51-111857号

特許文献2:特開平4-345648号

特許文献3:US5212222号(特開平7-173369号)

特許文献4:EP235927A2号(特開昭62-190248号)

特許文献5:WO95/16734号(特開平6-107900号)

特許文献6:特開平11-335519号

特許文献7:特開2000-239484号

特許文献8:特開2002-212384号

特許文献9:US5866671号(特開平8-41288号)

特許文献10:WO00/59993号

特許文献11:US6673405号

[0008] 本発明者らは、これらの添加剤の中でヒドラジド化合物が成形品からのホルムアルデヒド放出を低減させるのに最も効果があることがわかった。しかしながら特許文献2

によると、ヒドラジド化合物は熔融状態でのポリアセタール樹脂の分解によるホルムアルデヒドの発生を抑制する作用がなく、上記したような成形または樹脂温度が部分的に高くなってしまうような成形方法には適してない。また特許文献9によると、ヒドラジド化合物は用途によってはその使用が制限される可能性がある。即ち、条件によっては加水分解等によりヒドラジンを発生する可能性があり、他の添加剤との組み合わせによってはその使用が制限される場合がある。その他にも、ヒドラジド化合物を多量に配合すると、成形時のモールドデポジットや成形品表面へのブリードアウト等の問題が発生する可能性がある。このようにヒドラジド化合物は、ホルムアルデヒド発生量を抑制する効果に優れているものの、その使用に制限が加えられているという問題があった。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明は、ホルムアルデヒド放出量が著しく低減された成形品を提供しえるポリアセタール樹脂組成物を提供することを目的とする。また、幅広い成形方法や成形条件（温度など）に適用できるポリアセタール樹脂組成物を提供することを目的とする。更には、熱安定性に優れ、かつホルムアルデヒドの放出量の少ない成形品を提供することを目的とする。

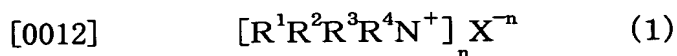
課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、(A)特定のポリアセタール樹脂と(B)ヒドラジド化合物からなるポリアセタール樹脂組成物が上記の課題を解決することを見出し、本発明に到達した。

- [0011] すなわち本発明は、

1. (A)窒素雰囲気下、200℃で50分加熱したときのホルムアルデヒド発生量が100ppm以下であるポリアセタール樹脂100質量部、および(B)ヒドラジド化合物0.01～5質量部からなるポリアセタール樹脂組成物、
2. (A)ポリアセタール樹脂が、下記に示す不安定末端の加熱処理を経て得られるポリアセタールコポリマーである上記1記載のポリアセタール樹脂組成物
＜不安定末端の加熱処理＞

下記一般式(1)で表される少なくとも一種の第4級アンモニウム化合物が、ポリアセタールコポリマーと第4級アンモニウム化合物の合計質量に対する、下記式(2)で表される第4級アンモニウム化合物由来の窒素の量に換算して0.05〜50質量ppm存在下に、ポリアセタールコポリマーの融点以上260℃以下の温度で、ポリアセタールコポリマーを溶融させた状態で熱処理する。



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、各々独立して、炭素数1〜30の非置換アルキル基または置換アルキル基；炭素数6〜20のアリール基；炭素数1〜30の非置換アルキル基または置換アルキル基が少なくとも1個の炭素数6〜20のアリール基で置換されたアラルキル基；または炭素数6〜20のアリール基が少なくとも1個の炭素数1〜30の非置換アルキル基または置換アルキル基で置換されたアルキルアリール基を表し、非置換アルキル基または置換アルキル基は直鎖状、分岐状、または環状である。上記置換アルキル基の置換基はハロゲン、水酸基、アルデヒド基、カルボキシ基、アミノ基、またはアミド基である。また、上記非置換アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアリール基は水素原子がハロゲンで置換されていてもよい。 n は1〜3の整数を表す。 X は水酸基、または炭素数1〜20のカルボン酸、ハロゲン化水素以外の水素酸、オキソ酸、無機チオ酸もしくは炭素数1〜20の有機チオ酸の酸残基を表す。)

$$P \times 14 / Q \quad (2)$$

(式中、 P は第4級アンモニウム化合物のポリアセタールコポリマー及び第4級アンモニウム化合物の合計質量に対する量(ppm)を表し、14は窒素の原子量であり、 Q は第4級アンモニウム化合物の分子量を表す。)

3. ポリアセタール樹脂の融点が155〜171℃である上記1または2記載のポリアセタール樹脂組成物、
4. ポリアセタール樹脂が三フッ化ホウ素配位錯化合物を用いて重合されたポリアセタールコポリマーであって、且つ該ポリアセタールコポリマーに残存するフッ素濃度が13ppm以下である上記1〜3のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物、
5. ヒドラジド化合物が下記一般式(3)で表される上記1〜4のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物、



(式中、 R^5 は炭素数2〜20の炭化水素を表す)

6. ヒドラジド化合物の融点が160℃以上である上記1〜5のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物、
7. ヒドラジド化合物(B)がセバチン酸ジヒドラジドである上記1〜6のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物、
8. 更に、ポリアセタール樹脂100質量部に対し、(C)酸化防止剤、ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体又は化合物、ギ酸捕捉剤、耐候(光)安定剤および離型(潤滑)剤からなる群から選ばれる少なくとも1種を0.1〜10質量部、(D)補強剤、導電材、熱可塑性樹脂および熱可塑性エラストマーからなる群から選ばれる少なくとも1種を0〜60質量部、および(E)顔料0〜5質量部を含有する上記1〜7のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物、
9. 200℃で成形して得られ、VDA275法に従って測定されるホルムアルデヒドの放出量が1mg/kg以下である成形品を提供する、上記1〜8のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物、
10. 240℃で成形して得られ、VDA275法に従って測定されるホルムアルデヒドの放出量が3mg/kg以下である成形品を提供する、上記1〜8のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物、および
11. VDA275法に従って測定されるホルムアルデヒドの放出量が1mg/kg以下である、上記1〜8のいずれかに記載の樹脂組成物を成形して得られる成形品である。

発明の効果

- [0013] 本発明の(A)窒素雰囲気下、200℃で50分加熱した時のホルムアルデヒド発生量が100ppm以下であるポリアセタール樹脂は、成形時に発生するホルムアルデヒドの量が少ないので、ヒドラジド化合物の添加量を少なくすることができる。したがって、ヒドラジド化合物の分解によるヒドラジンの発生や、モールドデポジット・ブリードアウトの懸念がない。また、通常の成形で得られた成形品からのホルムアルデヒドの発生量は、これまで達成し得なかったレベルまで低減されており、驚くべきことに高い温度で成

形した場合であってもホルムアルデヒドの発生量を抑えることができることがわかった。
。

- [0014] 中でも、4級アンモニウム化合物でポリアセタール重合体の不安定末端を除去したポリアセタール樹脂を用いた場合には、上記効果を更に促進することができた。すなわち、従来の末端安定化で用いていた揮発性の塩基性物質、例えばトリエチルアミン等を添加する必要が無く、かつ4級アンモニウム化合物自体の添加量も少なくてすむので、ヒドラジド化合物の加水分解の懸念がない。また4級アンモニウム化合物が残存活性触媒の失活に効果がある為、成形時にポリマーが分解する懸念がない。

発明を実施するための最良の形態

- [0015] 以下、本発明について詳細に説明する。

- [0016] 本発明のポリアセタール樹脂としては、ホルムアルデヒド単量体又はその3量体(トリオキサン)や4量体(テトラオキサン)等のホルムアルデヒドの環状オリゴマーを重合して得られるポリアセタールホモポリマーや、ホルムアルデヒド単量体又はその3量体(トリオキサン)や4量体(テトラオキサン)等のホルムアルデヒドの環状オリゴマーとエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、エピクロルヒドリン、1, 3-ジオキソランや1, 4-ブタンジオールホルマールなどのグリコールやジグリコールの環状ホルマール等の環状エーテル、環状ホルマールとを共重合させて得られたポリアセタールコポリマーを代表例としてあげることができる。また、単官能グリシジルエーテルを共重合させて得られる分岐を有するポリアセタールコポリマーや、多官能グリシジルエーテルを共重合させて得られる架橋構造を有するポリアセタールコポリマーも用いることができる。さらに、両末端または片末端に水酸基などの官能基を有する化合物、例えばポリアルキレングリコールの存在下、ホルムアルデヒド単量体又はホルムアルデヒドの環状オリゴマーを重合して得られるブロック成分を有するポリアセタールブロックポリマーや、同じく両末端または片末端に水酸基などの官能基を有する化合物、例えば水素添加ポリブタジエングリコールの存在下、ホルムアルデヒド単量体又はその3量体(トリオキサン)や4量体(テトラオキサン)等のホルムアルデヒドの環状オリゴマーと環状エーテルや環状ホルマールとを共重合させて得られるブロック成分を有するポリアセタールブロックコポリマーも用いることができる。本発明においては、ポリアセタールホモ

ポリマー、コポリマーいずれも用いることが可能である。好ましいのはポリアセタールコポリマーである。

[0017] 1, 3-ジオキソラン等のコモノマーの量は、トリオキサン1molに対して0. 1〜60mol%、好ましくは0. 1〜20mol%、更に好ましくは0. 15〜10mol%である。本発明において、融点が155〜171℃、より好ましくは162〜171℃であるポリアセタールコポリマーが特に好ましいが、これはトリオキサンに対して1. 3〜5mol%程度のコモノマーを用いることにより得ることができる。

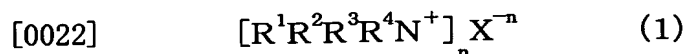
[0018] ポリアセタール樹脂の重合における触媒としては公知の触媒を用いることができる。中でもルイス酸、プロトン酸及びそのエステル又は無水物等のカチオン活性触媒が好ましい。ルイス酸としては、例えば、ホウ酸、スズ、チタン、リン、ヒ素及びアンチモンのハロゲン化物が挙げられる。具体的には三フッ化ホウ素、四塩化スズ、四塩化チタン、五フッ化リン、五塩化リン、五フッ化アンチモン及びその錯化合物又は塩が挙げられる。また、プロトン酸、そのエステルまたは無水物の具体例としては、パークロル酸、トリフルオロメタンスルホン酸、パークロル酸-3級ブチルエステル、アセチルパークロラート、トリメチルオキソニウムヘキサフルオロホスフェート等が挙げられる。中でも、三フッ化ホウ素；三フッ化ホウ素水和物；及び酸素原子又は硫黄原子を含む有機化合物と三フッ化ホウ素との配位錯化合物が好ましく、具体的には、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル、三フッ化ホウ素ジ-n-ブチルエーテルを好適例として挙げる事ができる。

[0019] 本発明において、残存フッ素濃度が13ppm以下、好ましくは8ppm以下のポリアセタールコポリマーが好ましいが、これは重合時の重合触媒濃度を一定濃度以下にする方法により得ることができる。具体的には、触媒濃度をトリオキサン1モルに対し 3.0×10^{-5} mol以下にする事が好ましい。特に残存フッ素濃度が8ppm以下のポリアセタールコポリマーを得るにはトリオキサン1モルに対し 1.5×10^{-5} mol以下にする事が好ましい。また重合時の重合触媒濃度が高く、ポリアセタールコポリマー中に残存するフッ素濃度が13ppm以上の場合、溶媒を用いて洗浄除去する事により、ポリアセタールコポリマー中の残存フッ素濃度を13ppm以下にする事が出来る。具体的には、重合直後に重合触媒を失活した後のポリアセタールコポリマーあるいは重合

触媒を失活したポリアセタールコポリマーに含まれる不安定末端部分を分解して安定末端とする、いわゆる末端安定化処理を経た後のポリアセタールコポリマー等を温水、水蒸気、水と有機溶媒との混合溶媒等により高温で洗浄する方法が挙げられる。例えば、末端安定化後のポリアセタールコポリマーを15%のメタノールを含む水溶液中で80℃～150℃の温度で10分～数時間処理する事により、ポリアセタールコポリマー中の残存フッ素濃度を13ppm以下にする事が出来る。この洗浄処理条件は洗浄処理前の重合体中の残存フッ素濃度により決定される。

[0020] 重合方法としては、一般には塊状重合で行われ、バッチ式、連続式いずれも可能である。用いられる重合装置としては、コニーダー、2軸スクリュー式連続押出混練機、2軸パドル型連続混合機等のセルフクリーニング型押出混練機が使用され、溶融状態のモノマーが重合機に供給され、重合の進行とともに固体塊状のポリアセタールコポリマーが得られる。

[0021] 以上の重合で得られたポリアセタールコポリマーには、熱的に不安定な末端部〔 $-(\text{OCH}_2)_n-\text{OH}$ 基〕が存在するため、このままでは本発明で規定する「窒素雰囲気下、200℃で50分加熱したときのホルムアルデヒド発生量が100ppm以下」を満足することができない。そこで、不安定な末端部の分解除去処理を実施することが必要であるが、本発明において重要なポイントは「窒素雰囲気下、200℃で50分加熱したときのホルムアルデヒド発生量が100ppm以下、好ましくは90ppm以下、さらに好ましくは70ppm以下」であるポリアセタール樹脂を用いることである。これによりホルムアルデヒド発生量を著しく低減させた成形体を得ることができ、かつ耐熱エージング性にも優れたポリアセタール樹脂組成物を得ることができる。この「窒素雰囲気下、200℃で50分加熱したときのホルムアルデヒド発生量が100ppm以下」であるポリアセタール樹脂は、次に示す特定の不安定末端の加熱処理を行うことによる得ることができる。特定の不安定末端の加熱処理とは、下記一般式(1)で表される少なくとも1種の第4級アンモニウム化合物の存在下に、ポリアセタール樹脂の融点以上260℃以下の温度で、ポリアセタール樹脂を溶融させた状態で熱処理するものである。



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、各々独立して、炭素数1～30の非置換アルキル基または

置換アルキル基;炭素数6〜20のアリール基;炭素数1〜30の非置換アルキル基または置換アルキル基が少なくとも1個の炭素数6〜20のアリール基で置換されたアラールキル基;又は炭素数6〜20のアリール基が少なくとも1個の炭素数1〜30の非置換アルキル基または置換アルキル基で置換されたアルキルアリール基を表し、非置換アルキル基または置換アルキル基は直鎖状、分岐状、または環状である。上記置換アルキル基の置換基はハロゲン、水酸基、アルデヒド基、カルボキシル基、アミノ基、又はアミド基である。また、上記非置換アルキル基、アリール基、アラールキル基、アルキルアリール基は水素原子がハロゲンで置換されていてもよい。nは1〜3の整数を表す。Xは水酸基、又は炭素数1〜20のカルボン酸、ハロゲン化水素以外の水素酸、オキソ酸、無機チオ酸もしくは炭素数1〜20の有機チオ酸の酸残基を表す。)

この内、一般式(1)における R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 が、各々独立して、炭素数1〜5のアルキル基又は炭素数2〜4のヒドロキシアルキル基であることが好ましく、更に、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の少なくとも1つが、ヒドロキシエチル基であるものが特に好ましい。具体的には、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラ-n-ブチルアンモニウム、セチルトリメチルアンモニウム、テトラデシルトリメチルアンモニウム、1, 6-ヘキサメチレンビス(トリメチルアンモニウム)、デカメチレン-ビス- (トリメチルアンモニウム)、トリメチル-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアンモニウム、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、トリエチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、トリプロピル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、トリ-n-ブチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム、トリエチルベンジルアンモニウム、トリプロピルベンジルアンモニウム、トリ-n-ブチルベンジルアンモニウム、トリメチルフェニルアンモニウム、トリエチルフェニルアンモニウム、トリメチル-2-オキシエチルアンモニウム、モノメチルトリヒドロキシエチルアンモニウム、モノエチルトリヒドロキシエチルアンモニウム、オクタデシルトリ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、テトラキス(ヒドロキシエチル)アンモニウム等の水酸化物;塩酸、臭酸、フッ酸などの水素酸塩;硫酸、硝酸、リン酸、炭酸、ホウ酸、塩素酸、よう素酸、珪酸、過塩素酸、亜塩素酸、次亜塩素酸、クロロ硫酸、アミド硫酸、二硫酸、トリポリリン酸等のオキソ酸塩;チオ硫酸などのチオ酸塩;蟻酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、イソ酪酸、ペンタン

酸、カプロン酸、カプリル酸、カブリン酸、安息香酸、シュウ酸などのカルボン酸塩等が挙げられる。中でも、水酸化物(OH^-)、硫酸(HSO_4^- 、 SO_4^{2-})、炭酸(HCO_3^- 、 CO_3^{2-})、ホウ酸($\text{B}(\text{OH})_4^-$)、カルボン酸の塩が好ましい。カルボン酸の内、蟻酸、酢酸、プロピオン酸が特に好ましい。これら第4級アンモニウム化合物は、単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0023] 第4級アンモニウム化合物の添加量は、ポリアセタール樹脂と第4級アンモニウム化合物の合計質量に対する下記式(2)で表される第4級アンモニウム化合物由来の窒素の量に換算して0.05〜50質量ppm、好ましくは1〜30質量ppmである。

[0024]
$$P \times 14 / Q \quad (2)$$

(式中、Pは第4級アンモニウム化合物のポリアセタール樹脂及び第4級アンモニウム化合物の合計質量に対する量(ppm)を表し、14は窒素の原子量であり、Qは第4級アンモニウム化合物の分子量を表す。)

第4級アンモニウム化合物の添加量が0.05質量ppm未満であると不安定末端部の分解除去速度が低下し、50質量ppmを超えると不安定末端部分解除去後のポリアセタール樹脂の色調が悪化する。好ましい熱処理は、ポリアセタール樹脂の融点以上260℃以下の樹脂温度で押出機、ニーダーなどを用いて行う。260℃を超えると着色の問題、およびポリマー主鎖の分解(低分子量化)の問題が生ずる恐れがある。分解で発生したホルムアルデヒドは、減圧下で除去される。第4級アンモニウム化合物の添加方法は、特に制約はなく、重合触媒を失活する工程にて水溶液として加える方法、樹脂パウダーに吹きかける方法などがある。いずれの添加方法を用いても、ポリアセタール樹脂を熱処理する工程で添加されていれば良く、押出機の中に注入したり、押出機などを用いてフィラーやピグメントの配合を行う場合であれば、樹脂ペレットに該化合物を添着し、その後の配合工程で不安定末端の分解を実施してもよい。不安定末端の分解は、重合で得られたポリアセタール樹脂中の重合触媒を失活させた後に行うことも可能であるし、また重合触媒を失活させずに行うことも可能である。重合触媒の失活は、アミン類などの塩基性の水溶液中で重合触媒を中和失活する方法を代表例として挙げることができる。また、重合触媒の失活を行わずに、ポリアセタール樹脂の融点以下の温度で不活性ガス雰囲気下で加熱し、重合触媒を揮発

低減した後に、本発明の不安定末端の分解を行っても良い。

[0025] ポリアセタール樹脂の不安定末端の分解処理として、揮発性の塩基性物質、例えばトリエチルアミンを用いる方法が知られているが、トリエチルアミン等は本発明で別途添加するヒドラジド化合物を加水分解させる懸念がある。上記した第4級アンモニウム化合物を用いて不安定末端を分解する方法は、トリエチルアミンを用いる必要がないのでヒドラジド化合物の加水分解の懸念がないこと、また第4級アンモニウム化合物が残存している活性触媒をも失活することができるのでポリアセタール樹脂の解重合の懸念もないことから好ましい方法である。

[0026] 次に本発明のヒドラジド化合物(B)について説明する。

[0027] 本発明で用いられるヒドラジド化合物は、下記一般式(3)で表されるジカルボン酸ジヒドラジドが好ましい。

[0028]
$$\text{H}_2\text{NNHCO}-\text{R}^5-\text{CONHNH}_2 \quad (3)$$

(式中、 R^5 は炭素数2〜20の炭化水素を表す)

中でも、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ピメリン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバチン酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジヒドラジド等が挙げられる。これらのジカルボン酸ジヒドラジドのなかで好ましいのはセバチン酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジヒドラジドであり、更に好ましいのはセバチン酸ジヒドラジドである。ヒドラジド化合物の添加量は、ポリアセタール樹脂100質量部に対して0.01〜5質量部、好ましくは0.03〜3質量部、特に好ましくは0.05〜1質量部である。これらのヒドラジド化合物は1種類で用いても良いし、2種類以上を組み合わせ用いても良い。またヒドラジド化合物の融点は160℃以上が好ましく、より好ましいのは170℃以上である。

[0029] 本発明のポリアセタール樹脂組成物は、発明の趣旨を損なわない範囲で公知の添加剤または熱安定剤などを配合することができる。具体例としては、ポリアセタール樹脂100質量部に対し、(C)酸化防止剤、ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体又は化合物、ギ酸捕捉剤、耐候(光)安定剤および離型(潤滑)剤からなる群から選

ばれる少なくとも1種を0.1～10質量部、(D)補強剤、導電材、熱可塑性樹脂および熱可塑性エラストマーからなる群から選ばれる少なくとも1種を0～60質量部、および(E)顔料0～5質量部を含有してなるポリアセタール樹脂組成物を挙げることができる。

[0030] 酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましい。具体的には、例えば、*n*-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、*n*-オクタデシル-3-(3'-メチル-5'-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、*n*-テトラデシル-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、1, 6-ヘキサンジオール-ビス-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]、1, 4-ブタンジオール-ビス-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]、2, 2'-メチレンビス-(4-メチル-*t*-ブチルフェノール)、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、3, 9-ビス[2-{3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1, 1-ジメチルエチル]2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン、N, N'-ビス-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニルヘキサメチレンジアミン、N, N'-テトラメチレン-ビス-3-(3'-メチル-5'-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェノール)プロピオニルジアミン、N, N'-ビス-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオニル]ヒドラジン、N-サリチロイル-N'-サリチリデンヒドラジン、3-(N-サリチロイル)アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、N, N'-ビス[2-{3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]オキシアミドなどがある。好ましくは、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]およびテトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンである。これらの酸化防止剤は1種類用いても良いし、2種類以上を組み合わせて用いても良い。また、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.01～1重量部配合することが好ましい。

[0031] ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体、または化合物の例としては、ナイロン4

6、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン12などのポリアミド樹脂、およびこれらの共重合体、例えば、ナイロン6/66/610、ナイロン6/612などを挙げられる。またアクリルアミドおよびその誘導体、アクリルアミドおよびその誘導体と他のビニルモノマーとの共重合体やアミノ置換基を有するホルムアルデヒド反応性窒素原子を含む化合物を挙げることができる。アクリルアミドおよびその誘導体と他のビニルモノマーとの共重合体の例としては、アクリルアミドおよびその誘導体と他のビニルモノマーとを金属アルコラートの存在下で重合して得られたポリ-β-アラニン共重合体を挙げることができる。また、アミノ置換基を有するホルムアルデヒド反応性窒素原子を含む化合物の例としては、グアナミン(2, 4-ジアミノ-sym-トリアジン)、メラミン(2, 4, 6-トリアミノ-sym-トリアジン)、N-ブチルメラミン、N-フェニルメラミン、N, N-ジフェニルメラミン、N, N-ジアリルメラミン、N, N', N''-トリフェニルメラミン、N, N-ジアリルメラミン、N, N', N''-トリフェニルメラミン、N-メチロールメラミン、N, N', N''-トリメチロールメラミン、ベンゾグアナミン(2, 4-ジアミノ-6-フェニル-sym-トリアジン)、アセトグアナミン(2, 4-ジアミノ-6-メチル-sym-トリアジン)、2, 4-ジアミノ-6-ブチル-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-ベンジルオキシ-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-ブトキシ-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-シクロヘキシル-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-クロロ-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-メルカプト-sym-トリアジン、2, 4-ジオキシ-6-アミノ-sym-トリアジン、2-オキシ-4, 6-ジアミノ-sym-トリアジン、N, N, N', N'-テトラシアノエチルベンゾグアナミン、サクシノグアナミン、エチレンジメラミン、トリグアナミン、メラミンシアヌレート、エチレンジメラミンシアヌレート、トリグアナミンシアヌレート、アンメリン、アセトグアナミンなどのトリアジン誘導体が挙げられる。これらホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体または化合物は1種類用いても良いし、2種類以上を組合せて用いても良い。上記のホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体または化合物の内、ポリアミド樹脂が好ましい。

[0032] ギ酸捕捉剤としては、上記のアミノ置換トリアジンやアミノ置換トリアジンとホルムアルデヒドとの共重縮合物、例えばメラミン-ホルムアルデヒド重縮合物などが挙げられる。他のギ酸捕捉剤としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、無機

酸塩、カルボン酸塩、またはアルコキシドが挙げられる。例えば、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、もしくはバリウムなどの水酸化物、上記金属の炭酸塩、リン酸塩、珪酸塩、ホウ酸塩、カルボン酸塩、さらには層状複水酸化物を挙げることができる。

- [0033] カルボン酸としては、10〜36個の炭素原子を有する飽和または不飽和脂肪族カルボン酸が好ましく、これらのカルボン酸は水酸基で置換されていてもよい。脂肪族カルボン酸としては、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキニン酸、ベヘニン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、ステアロール酸、12-ヒドロキシドデカン酸、3-ヒドロキシデカン酸、16-ヒドロキシヘキサデカン酸、10-ヒドロキシヘキサデカン酸、12-ヒドロキシオクタデカン酸、10-ヒドロキシ-8-オクタデカン酸、dl-エリスロー-9, 10-ジヒドロキシオクタデカン酸、などが挙げられる。中でも、炭素数12〜22の脂肪酸由来のジ脂肪酸カルシウムが好ましく、具体的な例としては、ジミリスチン酸カルシウム、ジパルミチン酸カルシウム、ジヘプタデシル酸カルシウム、ジステアリン酸カルシウム、(ミリスチン酸-パルミチン酸)カルシウム、(ミリスチン酸-ステアリン酸)カルシウム、(パルミチン酸-ステアリン酸)カルシウムなどが挙げられ、特に好ましくは、ジパルミチン酸カルシウム、ジヘプタデシル酸カルシウム、ジステアリン酸カルシウムである。

- [0034] 層状複水酸化物としては例えば下記一般式で表されるハイドロタルサイト類をあげることができる。

- [0035]
$$\left[(M^{2+})_{1-X} (M^{3+})_X (OH)_{2X} \right]^+ \left[(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O \right]^-$$

 (式中、 M^{2+} は2価金属、 M^{3+} は3価金属、 A^{n-} はn価(nは1以上の整数)のアニオンを表し、Xは、 $0 < X \leq 0.33$ の範囲にあり、mは正の数である。)
 M^{2+} の例としては Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等、 M^{3+} の例としては、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{3+} 、 In^{3+} 等、 A^{n-} の例としては、 OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 $Fe(CN)_6^{3-}$ 、 CH_3COO^- 、シュウ酸イオン、サリチル酸イオン等をあげることができる。特

に好ましい例としては CO_3^{2-} 、 OH^- をあげることができる。具体例としては $\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.125} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ で示される天然ハイドロタルサイト、 $\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13}\text{CO}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_{4.3}\text{Al}_2(\text{OH})_{12.6}\text{CO}_3$ 等で示される合成ハイドロタルサイトを挙げることができる。

[0036] 耐候(光)安定剤は、ベンゾトリアゾール系物質、蔞酸アニリド系物質、およびヒンダードアミン系物質からなる群から選ばれる1種もしくは2種以上が好ましい。

ベンゾトリアゾール系物質の例としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3, 5-ジ-イソアミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。蔞酸アニリド系物質の例としては、2-エトキシ-2'-エチルオキザリクアシッドビスアニリド、2-エトキシ-5-tert-ブチル-2'-エチルオキザリクアシッドビスアニリド、2-エトキシ-3'-ドデシルオキザリクアシッドビスアニリドなどが挙げられる。これらの物質はそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を組み合わせ用いても良い。

ヒンダードアミン系物質の例としては、4-アセトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ステアロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルアセトキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ステアリルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンジルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-フェノキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(エチルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(シクロヘキシルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-カーボネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-オキサレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-マロネ

ート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ヒペリジニル)セバケート、ビス-(N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒペリジニル)セバケート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒペリジニル)-セバケート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒペリジニル)-アジペート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒペリジニル)-テレフタレート、1, 2-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒペリジニルオキシ)-エタン、 α , α' -ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒペリジニルオキシ)-p-キシレン、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒペリジニルトリレン-2, 4-ジカルバメート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒペリジニル)-ヘキサメチレン-1, 6-ジカルバメート、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒペリジニル)-ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボキシレート、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒペリジニル)-ベンゼン-1, 3, 4-トリカルボキシレート、1-[2-{3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}ブチル]-4-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]2, 2, 6, 6-テトラメチルヒペリジン、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ヒペリジノールと β , β , β' , β' , -テトラメチル-3, 9-[2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン]ジエタノールとの縮合物、などが挙げられる。上記ヒンダードアミン系光安定剤はそれぞれ単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

中でも好ましい耐候剤は、2-[2'-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ヒペリジニル)セバケート、ビス-(N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒペリジニル)セバケート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒペリジニル)セバケート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ヒペリジノールと β , β , β' , β' , -テトラメチル-3, 9-[2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン]ジエタノールとの縮合物である。

[0037] 離型剤としては、アルコール、脂肪酸およびそれらのエステル、ポリオキシアルキレングリコール、平均重合度が10-500であるオレフィン化合物、シリコンなどが挙げられる。中でも、炭素数12-22の脂肪酸由来のエチレングリコールジ脂肪酸エス

テルが好ましく、特にエチレングリコールジステアレート、エチレングリコールジパルミテート、エチレングリコールジヘプタデシレートが好ましい。

- [0038] また、無機フィラー、ガラス繊維、ガラスビーズ、カーボン繊維などに代表される補強剤、導電性カーボンブラック、金属粉末、繊維、などに代表される導電材、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、未硬化のエポキシ樹脂、またはこれらの変性物、などに代表される熱可塑性樹脂、ポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、などに代表される熱可塑性エラストマーを配合しても良い。これらは、ポリアセタール樹脂100質量部に対して10〜40重量部配合されることが好ましい。
- [0039] さらに、硫化亜鉛、酸化チタン、硫酸バリウム、チタンイエロー、コバルトブルー、などに代表される無機顔料、縮合アゾ系、ペリノン系、フタロシアニン系、モノアゾ系、などに代表される有機顔料などを配合することができる。顔料は0〜5重量部、好ましくは0.1〜1重量部の範囲で使用される。
- [0040] 本発明のポリアセタール樹脂組成物を製造する方法は特に制限するものではない。一般的には押出機を用い、ポリアセタール樹脂(A)とヒドラジド化合物(B)及び、必要に応じて(C)〜(E)成分とをヘンシェルミキサー、タンブラー、V字型ブレンダーなどで混合した後、1軸又は2軸押出機で熔融・混練することで、本発明のポリアセタール樹脂組成物を製造することができる。また、予め混合することなく、定量フィーダーなどで各成分を単独あるいは数種類づつまとめて押出機に連続フィードすることにより本発明のポリアセタール樹脂組成物を製造することも可能である。また、予め(A)、(B)、必要に応じて(C)〜(E)成分からなる高濃度マスターバッチを作成しておき、押出熔融混練時または射出成形時にポリアセタール樹脂で希釈することにより本発明のポリアセタール樹脂組成物を得ることができる。
- [0041] 本発明のポリアセタール樹脂組成物を成形する方法については特に制限するものではなく、公知の成形方法、例えば、押出成形、射出成形、真空成形、ブロー成形、射出圧縮成形、加飾成形、他材質成形、ガスアシスト射出成形、発砲射出成形、低圧成形、超薄肉射出成形(超高速射出成形)、金型内複合成形(インサート成形、アウトサート成形)等の成形方法の何れかによって成形することができる。

[0042] 本発明のポリアセタール樹脂組成物を、一般的な成形射出圧力、射出速度条件下において、200℃で成形して得られる成形品は、VDA275法にしたがって測定したホルムアルデヒド放出量が1mg/kg以下というこれまでに達成されていないレベルにまで抑えることができている。また成形温度240℃というポリアセタール樹脂にとっては過酷な成形条件で成形した場合でも、VDA275法にしたがって測定したホルムアルデヒド放出量は3mg/kg以下であり、高い成形温度での成形あるいは部分的に樹脂温度が高くなるような成形方法であっても適用が可能である。

[0043] 本発明のポリアセタール樹脂組成物の成形品としては、例えば、ギア、カム、スライダー、レバー、アーム、クラッチ、関節、軸、軸受け、キーステム、キートップ、シャッター、リール、光ディスクドライブのピックアップを駆動させるリードスクリューに勘合・摺動する部品、リードスクリューを回転させるギア、ピックアップを駆動させるためのラックギア、およびラックギアに勘合し、それを駆動させるギア、などの機構部品、アウトサート成形の樹脂部品、インサート成形の樹脂部品、シャーシ、トレイおよび側板などが挙げられる。

[0044] これらの部品は、ホルムアルデヒドの放出が著しく低減されているため、下記に示すような様々な用途に用いることができる。

1. プリンターおよび複写機などに代表されるOA機器
2. VTRおよびビデオムービー、デジタルビデオカメラ、カメラ、デジタルカメラなどに代表されるカメラ・ビデオ機器
3. カセットプレイヤー、LD、DAT、MD、CD、DVD、その他の光ディスクドライブ、MFD、MO、ナビゲーションシステム、およびモバイルパーソナルコンピュータ、などに代表される音楽、映像または情報機器
4. 携帯電話およびファクシミリなどに代表される通信機器
5. ガソリンタンク、フュエルポンプモジュール、バルブ類、ガソリンタンクフランジ、などに代表される燃料廻り部品、ドアロック、ドアハンドル、ウインドウレギュレータ、スピーカーカグリル、などに代表されるドア回り部品、シートベルト用スリップリング、プレスボタン、などに代表されるシートベルト周辺部品、コンビスイッチ部品、スイッチ類、クリップ類の自動車内外装部品

6. 使い捨てカメラ、玩具、ファスナー、チェーン、コンベア、バックル、スポーツ用品、自動販売機、家具、楽器、および住宅設備機器などに代表される工業部品など

実施例

[0045] 以下、実施例及び比較例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。尚、実施例及び比較例中の用語及び測定法は以下のとおりである。

(1) ポリアセタール樹脂の融点

示差熱量計(パーキンエルマー社製、DSC-2C)を用い、一旦200℃まで昇温させ融解させた試料を100℃まで冷却し、再度2.5℃/分の速度にて昇温する過程で発生する発熱スペクトルのピークの温度を融点とした。

(2) ポリアセタール樹脂に残存するフッ素濃度

ポリアセタール樹脂を1NのHClで加熱分解した後、フッ素イオン電極(HORIBA製)を用いてポリアセタール樹脂中のフッ素濃度を測定した。

(3) ポリアセタール樹脂から発生するホルムアルデヒドの量

窒素気流下(50NL/hr)において、ポリアセタール樹脂(ペレット)を200℃で50分間加熱溶融し、ポリアセタール樹脂から発生するホルムアルデヒドガスを水に吸収した後、亜硫酸ソーダ法により滴定して求めた。この条件下においては発生するホルムアルデヒドの殆どはポリアセタール樹脂の不安定な末端($-(OCH_2)_n-OH$ 基)からの分解による。

(4) 成形品から放出されるホルムアルデヒド量

(株)東芝製IS-80A射出成形機を用いて、シリンダー温度:200℃、240℃、射出圧力:(1次圧力/2次圧力=63.7MPa/50.0MPa)射出時間:15秒、冷却時間:20秒、金型温度;77℃で試験片を作成し、VDA275法(下記条件)により測定し、成形品から放出されるホルムアルデヒド量を求めた。

<VDA275法>

1Lのポリエチレン容器に蒸留水50mLと規定されたサイズの試験片(縦100mm×横40mm×厚み3mm)を入れ密閉し、60℃で3時間加熱後、蒸留水中のホルムアルデヒドをアンモニウムイオン存在下においてアセチルアセトンと反応させ、その反応

物をUV分光計にて412nmの吸収ピークを測定し、ホルムアルデヒド放出量(mg/kg)を求めた。

(5)長期耐熱エージング性

140℃のギアオープン中において、下記成形条件で得られたポリアセタール樹脂成形品(厚み3mm)の劣化状態を成形直後の引張強度に対して20%強度低下に要する期間(日数)で評価した。

成形機:住友金属工業(株)製SH-75射出成形機、シリンダー温度:200℃、射出圧力:54.0MPa、射出時間:25秒、冷却時間:15秒、金型温度:70℃

引張強度の試験方法はASTM D638に準じて行った。

[0046] 実施例、比較例には下記成分を用いた。

(ポリアセタール樹脂a-1)

熱媒を通すことができるジャケット付きの2軸セルフクリーニングタイプの重合機(L/D=8)を80℃に調整し、トリオキサンを4kg/hr、モノマーとして1,3-ジオキソランを128.4g/h(トリオキサン1molに対して、3.9mol%)、連鎖移動剤としてメチラルをトリオキサン1molに対して 0.7×10^{-3} molを連続的に添加した。さらに重合触媒として三フッ化硼素ジ-n-ブチルエーテラートをトリオキサン1molに対して 1.5×10^{-5} molで連続的に添加し重合を行った。重合機より排出されたポリアセタールコポリマーをトリエチルアミン0.1%水溶液中に投入し重合触媒の失活を行った。失活されたポリアセタールコポリマーを遠心分離機でろ過した後、ポリアセタールコポリマー100質量部に対して、第4級アンモニウム化合物として水酸化コリン蟻酸塩(トリエチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウムフォルメート)を含有した水溶液1質量部を添加して、均一に混合した後120℃で乾燥した。水酸化コリン蟻酸塩の添加量は、添加する水酸化コリン蟻酸塩を含有した水溶液中の水酸化コリン蟻酸塩の濃度を調整することにより行い、窒素量に換算して20質量ppmとした。乾燥後のポリアセタールコポリマーをベント付き2軸スクリュー式押出機に供給し、押出機中の溶融しているポリアセタールコポリマー100質量部に対して水を0.5質量部添加し、押出機設定温度200℃、押出機における滞留時間7分で不安定末端部分の分解除去を行った。不安定末端部分の分解されたポリアセタールコポリマーは、ベント真空度20Torrの

条件下に脱揮され、押出機ダイス部よりストランドとして押出され、ペレタイズされた。このようにして得られたポリアセタール樹脂(a-1)の融点は164.5℃、残存フッ素濃度は7.1ppm、ホルムアルデヒドの発生量は21ppmであった。

(ポリアセタール樹脂a-2)

1,3ジオキソランの連続添加量を42.8g/h(トリオキサン1molに対して、1.3mol%)とした以外はポリアセタール樹脂(a-1)の製造と同様の操作を行いポリアセタール樹脂(a-2)を得た。このようにして得られたポリアセタール樹脂(a-2)の融点は169.5℃、残存フッ素濃度は7.3ppm、ホルムアルデヒド発生量は52ppmであった。

(ポリアセタール樹脂a-3)

失活されたポリアセタールコポリマーを遠心分離機でろ過した後、ポリアセタールコポリマーに第4級アンモニウム化合物を添加せずに120℃で乾燥し、乾燥後のポリアセタールコポリマーをベント付き2軸スクルー式押出機に供給し、押出機中の溶融しているポリアセタールコポリマー100質量部に対して水及び塩基性物質としてトリエチルアミンを各々3質量部及び0.1質量部添加した以外は、ポリアセタール樹脂(a-1)の製造と同様の操作を行いポリアセタール樹脂(a-3)を得た。このようにして得られたポリアセタール樹脂(a-3)の融点は164.3℃、残存フッ素濃度は7.5ppm、ホルムアルデヒド発生量は450ppmであった。

(ヒドラジド化合物)

b-1:セバチン酸ジヒドラジド(日本ヒドラジン工業株式会社製)

b-2:ドデカン二酸ジヒドラジド(日本ヒドラジン工業株式会社製)

b-3:イソフタル酸ジヒドラジド(日本ヒドラジン工業株式会社製)

b-4:ジナフタレン酸ジヒドラジド(日本ヒドラジン工業株式会社製)

[実施例1〜8]

ポリアセタール樹脂(a-1)100質量部に、酸化防止剤としてトリエチレングリコール-ビス-[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]0.3質量部及び、ギ酸捕捉剤としてジステアリン酸カルシウム0.15質量部、ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体としてナイロン6,6を0.05質量部、および表-1に示したヒドラジド化合物を混合し、ベント付2軸押出機で溶融混練することによりポリア

セタール樹脂ペレットを製造した。得られたポリアセタール樹脂ペレットを前述の成形条件にて試験片を成形し、成形品から放出されるホルムアルデヒド量と長期耐熱エージング性の評価を行った。

[実施例9～16]

ポリアセタール樹脂(a-2)を使用した以外は実施例1～6と同様に操作してポリアセタール樹脂ペレットを製造した。得られたポリアセタール樹脂ペレットを前述の成形条件にて試験片を成形し、放出されるホルムアルデヒド量と長期耐熱エージング性の評価を行った。

[比較例1]

ポリアセタール樹脂(a-1)100質量部に、酸化防止剤としてトリエチレングリコールビス-[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]0.3質量部及び、ギ酸捕捉剤としてジステアリン酸カルシウム0.15質量部、およびホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体としてナイロン6,6を0.05質量部を混合し、ベント付2軸押出機で熔融混練することによりポリアセタール樹脂ペレットを製造した。得られたポリアセタール樹脂ペレットを前述の成形条件にて試験片を成形し、成形品から放出されるホルムアルデヒド量と長期耐熱エージング性の評価を行った。

[比較例2]

ポリアセタール樹脂(a-2)を使用した以外は比較例1と同様に操作してポリアセタール樹脂ペレットを製造した。得られたポリアセタール樹脂ペレットを前述の成形条件にて試験片を成形し、成形品から放出されるホルムアルデヒド量と長期耐熱エージング性の評価を行った。

[比較例3]

ポリアセタール樹脂(a-3)を使用した以外は比較例1と同様に操作してポリアセタール樹脂ペレットを製造した。得られたポリアセタール樹脂ペレットを前述の成形条件にて試験片を成形し、成形品から放出されるホルムアルデヒド量と長期耐熱エージング性の評価を行った。

[比較例4～7]

ポリアセタール樹脂(a-3)100質量部に、酸化防止剤としてトリエチレングリコール

ービスー[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ープロピオネート]0.3質量部及び、ギ酸捕捉剤としてジステアリン酸カルシウム0.15質量部、ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体としてナイロン6,6を0.05質量部、および表-1に示したヒドラジド化合物を混合し、ベント付2軸押出機で熔融混練することによりポリアセタール樹脂ペレットを製造した。得られたポリアセタール樹脂ペレットを前述の成形条件にて試験片を成形し、成形品から放出されるホルムアルデヒド量と長期耐熱エージング性の評価を行った。

[比較例8]

旭化成ケミカルズ(株)製ポリアセタールコポリマー テナックC4520を前述の成形条件にて試験片を成形し、成形品から放出されるホルムアルデヒド量の評価を行ったところ、成形温度200℃でのホルムアルデヒド放出量は2.0mg/kg、成形温度240℃でのホルムアルデヒド放出量は12.8mg/kgであった。

[0047] [表1]

	(A) ポリアセタール樹脂						(B) ビドラジド化合物		ホルムアルデヒド 放出量 (mg/kg)		長期耐熱 エージング性 日
	種類	融点 (°C)	末端処理剤 種類	使用量 (窒素量換算: ppm)	ホルムアルデヒド 発生量 (ppm)	質量部	種類	質量部	成形 温度 200°C	成形 温度 240°C	
実施例1	a-1	164.5	1(*1)	20	21	100	b-1	0.1	0.33	0.56	83
実施例2	a-1	164.5	1	20	21	100	b-1	0.2	0.12	0.32	90
実施例3	a-1	164.5	1	20	21	100	b-2	0.1	0.45	0.85	82
実施例4	a-1	164.5	1	20	21	100	b-2	0.2	0.28	0.63	87
実施例5	a-1	164.5	1	20	21	100	b-3	0.1	0.4	0.74	82
実施例6	a-1	164.5	1	20	21	100	b-3	0.2	0.22	0.53	86
実施例7	a-1	164.5	1	20	21	100	b-4	0.1	0.52	0.88	80
実施例8	a-1	164.5	1	20	21	100	b-4	0.2	0.3	0.65	85
実施例9	a-2	169.5	1	20	52	100	b-1	0.1	0.54	0.98	76
実施例10	a-2	169.5	1	20	52	100	b-1	0.2	0.23	0.65	81
実施例11	a-2	169.5	1	20	52	100	b-2	0.1	0.75	1.32	76
実施例12	a-2	169.5	1	20	52	100	b-2	0.2	0.41	0.95	80
実施例13	a-2	169.5	1	20	52	100	b-3	0.1	0.66	1.21	75
実施例14	a-2	169.5	1	20	52	100	b-3	0.2	0.35	0.78	80
実施例15	a-2	169.5	1	20	52	100	b-4	0.1	0.8	1.49	72
実施例16	a-2	169.5	1	20	52	100	b-4	0.2	0.45	1.05	78
比較例1	a-1	164.5	1	20	21	100	—	—	3.5	13.2	70
比較例2	a-2	169.5	1	20	52	100	—	—	4.2	20.3	62
比較例3	a-3	164.3	2(*2)	138.6	450	100	—	—	8.2	26.5	58
比較例4	a-3	164.3	2	138.6	450	100	b-1	0.2	1.8	6.2	65
比較例5	a-3	164.3	2	138.6	450	100	b-2	0.2	2.0	7.1	64
比較例6	a-3	164.3	2	138.6	450	100	b-3	0.2	1.9	6.5	65
比較例7	a-3	164.3	2	138.6	450	100	b-4	0.2	2.1	7.3	62

(*1) トリエチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウムフォルメート

(*2) トリエチルアミン

[0048] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明ら

かである。

- [0049] 本出願は2003年10月24日出願の日本特許出願(特願2003-364175号)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

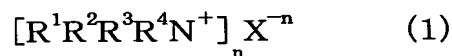
- [0050] 本発明のポリアセタール樹脂組成物は、一般的な成形射出圧力、射出速度条件下で成形した成形品から放出されるホルムアルデヒド量をドイツ自動車工業会で規定しているVDA275法(成形品から放出されるホルムアルデヒド量の測定基準)に基づく測定で1mg/kg以下という、これまでに達成されていないレベルまで抑えることができた。また、高い成形温度での成形、部分的に樹脂温度が高くなる成形方法であっても適用が可能であり、幅広い成形条件を設定することができる。更に本発明のポリアセタール樹脂組成物は長期耐熱エージング性にも優れる。
- [0051] 本発明は上述のとおり、成形品から放出されるホルムアルデヒド量を著しく低減し、また成形温度依存性の影響が非常に少なく、更には長期耐熱エージング性に優れるポリアセタール樹脂組成物及びその成形品を提供するものである。本発明のポリアセタール樹脂組成物及びその成形品は、その優れた低ホルムアルデヒド放出特性が要求される部品、例えばVOC(揮発性有機化合物)低減規制が進んでいる環境下で使用される成形部品(自動車材料部品、住宅関連材料部品、家電OA関連材料部品等)としての用途で利用でき、これによりその優れた性能、効果を発揮できる。

請求の範囲

- [1] (A)窒素雰囲気下、200℃で50分加熱したときのホルムアルデヒド発生量が100ppm以下であるポリアセタール樹脂100質量部、および(B)ヒドラジド化合物0.01〜5質量部からなるポリアセタール樹脂組成物。
- [2] (A)ポリアセタール樹脂が、下記に示す不安定末端の加熱処理を経て得られるポリアセタールコポリマーである請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

＜不安定末端の加熱処理＞

下記一般式(1)で表される少なくとも一種の第4級アンモニウム化合物が、ポリアセタールコポリマーと第4級アンモニウム化合物の合計質量に対する、下記式(2)で表される第4級アンモニウム化合物由来の窒素の量に換算して0.05〜50質量ppm存在下に、ポリアセタールコポリマーの融点以上260℃以下の温度で、ポリアセタールコポリマーを溶融させた状態で熱処理する。



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、各々独立して、炭素数1〜30の非置換アルキル基または置換アルキル基；炭素数6〜20のアリール基；炭素数1〜30の非置換アルキル基または置換アルキル基が少なくとも1個の炭素数6〜20のアリール基で置換されたアラールキル基；または炭素数6〜20のアリール基が少なくとも1個の炭素数1〜30の非置換アルキル基または置換アルキル基で置換されたアルキルアリール基を表し、非置換アルキル基または置換アルキル基は直鎖状、分岐状、または環状である。上記置換アルキル基の置換基はハロゲン、水酸基、アルデヒド基、カルボキシ基、アミノ基、またはアミド基である。また、上記非置換アルキル基、アリール基、アラールキル基、アルキルアリール基は水素原子がハロゲンで置換されていてもよい。 n は1〜3の整数を表す。 X は水酸基、または炭素数1〜20のカルボン酸、ハロゲン化水素以外の水素酸、オキソ酸、無機チオ酸もしくは炭素数1〜20の有機チオ酸の酸残基を表す。)

$$P \times 14 / Q \quad (2)$$

(式中、 P は第4級アンモニウム化合物のポリアセタールコポリマー及び第4級アンモニウム化合物の合計質量に対する量(ppm)を表し、14は窒素の原子量であり、 Q は第4級アンモニウム化合物の分子量を表す。)

- [3] ポリアセタール樹脂の融点が155ー171℃である請求項1または2記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [4] ポリアセタール樹脂が三フッ化ホウ素配位錯化合物を用いて重合されたポリアセタールコポリマーであって、且つ該ポリアセタールコポリマーに残存するフッ素濃度が13ppm以下である請求項1ー3のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [5] ヒドラジド化合物が下記一般式(3)で表される請求項1ー4のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物。



(式中、 R^5 は炭素数2ー20の炭化水素を表す)

- [6] ヒドラジド化合物の融点が160℃以上である請求項1ー5のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [7] ヒドラジド化合物(B)がセバチン酸ジヒドラジドである請求項1ー6のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [8] 更に、ポリアセタール樹脂100質量部に対し、(C)酸化防止剤、ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体又は化合物、ギ酸捕捉剤、耐候(光)安定剤および離型(潤滑)剤からなる群から選ばれる少なくとも1種を0.1ー10質量部、(D)補強剤、導電材、熱可塑性樹脂および熱可塑性エラストマーからなる群から選ばれる少なくとも1種を0ー60質量部、および(E)顔料0ー5質量部を含有する請求項1ー7のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [9] 200℃で成形して得られ、VDA275法に従って測定されるホルムアルデヒドの放出量が1mg/kg以下である成形品を提供する、請求項1ー8のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [10] 240℃で成形して得られ、VDA275法に従って測定されるホルムアルデヒドの放出量が3mg/kg以下である成形品を提供する、請求項1ー8のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [11] VDA275法に従って測定されるホルムアルデヒドの放出量が1mg/kg以下である、請求項1ー8のいずれかに記載の樹脂組成物を成形して得られる成形品。